

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ISENBRUCK, Günter
Bardehle, Pagenberg, Dost,
Altenburg, Geissler, Isenbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
D-68165 Mannheim
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 19 January 2000 (19.01.00)	
Applicant's or agent's file reference NAE19970855	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP99/00902	International filing date (day/month/year) 11 February 1999 (11.02.99)

1. The following indications appeared on record concerning: <input checked="" type="checkbox"/> the applicant <input checked="" type="checkbox"/> the inventor <input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative		
Name and Address -----	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: <input checked="" type="checkbox"/> the person <input checked="" type="checkbox"/> the name <input checked="" type="checkbox"/> the address <input checked="" type="checkbox"/> the nationality <input checked="" type="checkbox"/> the residence		
Name and Address SCHUNK, Stephan, A. Kaiserstrasse 59 D-69115 Heidelberg Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary: The above-mentioned applicant/inventor has been added to the records for the purposes of the US only.		
4. A copy of this notification has been sent to: <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office <input type="checkbox"/> the International Searching Authority <input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority </div> <div> <input type="checkbox"/> the designated Offices concerned <input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned <input type="checkbox"/> other: </div> </div>		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer G. Bähr Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 29 October 1999 (29.10.99)	
International application No. PCT/EP99/00902	Applicant's or agent's file reference NAE19970855
International filing date (day/month/year) 11 February 1999 (11.02.99)	Priority date (day/month/year) 12 February 1998 (12.02.98)
Applicant HIBST, Hartmut et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

03 September 1999 (03.09.99)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

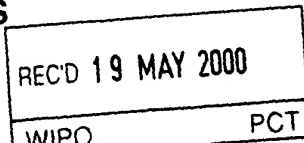
<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p>A. Karkachi</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	--

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)





Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19970855PC		WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/00902	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/02/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 12/02/1998	
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J19/00			
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.			

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
 - I ☒ Grundlage des Berichts
 - II ☐ Priorität
 - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 03/09/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 17.05.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Nazario, L Tel. Nr. +49 89 2399 8137 

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/00902

I. Grundlag des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-34 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

5-20 ursprüngliche Fassung

1-4 eingegangen am 03/02/2000 mit Schreiben vom 02/02/2000

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

☐ Beschreibung, Seiten:

☐ Ansprüche, Nr.:

☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche 1-20
Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (ET) Ja: Ansprüche
Nein: Ansprüche 1-20

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) Ja: Ansprüche 1-20
Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: WO-A-97 32208

D2: EP-A-0 570 842

2. D1 offenbart einen Körper (z. B. Monolith) mit parallelen, durchgehenden Kanälen. Der Querschnitt der Kanäle kann quadratisch oder kreisförmig sein. Jeder Kanal wird mit einer Katalysatorvorläuferlösung kontaktiert. Nach dem Kontakt wird der Körper getrocknet und kalziniert. Die Katalysatoren können biologische oder anorganische sein. Der Test der Aktivität der Katalysatoren ist auch in D1 offenbart. (Seite 1, Zeile 26 bis Seite 2, Zeile 23, Seite 3, Zeilen 14-17 und 27, Seite 4, Zeilen 7-8, Seite 7, Zeilen 11-12, Beispiele 2, 16 und 17, Abbildung 2)
3. Es ist nicht in D1 offenbart, daß der Körper aus einem metallischen Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher aufgebaut sein kann.

Folglich ist der Gegenstand der Ansprüche 1-20 neu (Artikel 33(2) PCT).

4. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung (die Bereitstellung von Arrays aus Heterogenkatalysatoren, so daß keine "Hot-Spots" gebildet werden) dadurch zu lösen, daß metallische Rohrbündelreaktoren oder Wärmetauscher verwendet werden, kann nicht als erfinderisch betrachten werden, weil es eine naheliegende Möglichkeit für den Fachmann ist, um die gestellte Aufgabe zu lösen. Die Verwendung metallischer Rohrbündelreaktoren oder Wärmetauscher ist eine übliche Maßnahme, wenn eine leistungsfähige Wärmeableitung gewünscht wird.

Folglich ist der Gegenstand der Ansprüche 1-8, 10-17 und 20 nicht erfinderisch (Artikel 33(3) PCT).

5. Der Gegenstand der Ansprüche 9 und 19 betrifft die Verstärkung der Haftfähigkeit der Kanäle. D2 offenbart ein Verfahren zur Fixierung von Katalysatoren (z.B. Zeolith) auf Formkörpern durch einen Haftvermittler oder indem man die Formkörpern erweicht (Anspruch 1). Für den Fachmann war es daher naheliegend, diese Merkmale auch bei einem Verfahren gemäß D1 mit entsprechender Wirkung anzuwenden und auf diese Weise zu dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 9 und 19 zu gelangen. Der abhängige Anspruch 18 enthält keine eigene erfinderische Tätigkeit.

Folglich ist der Gegenstand der Ansprüche 9, 18 und 19 auch nicht erfinderisch (Artikel 33(3) PCT).

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

1. Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in D1 und D2 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.
2. Die Beschreibung steht nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den Ansprüchen.

Zu Punkt VIII

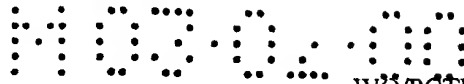
Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

1. Der in den Ansprüchen (Ansprüche 5-8) benutzte Ausdruck "... vorbestimmte ..." ist vage und unklar und läßt den Leser über die Bedeutung der betreffenden technischen Merkmale im Ungewissen. Dies hat zur Folge, daß die Definition des Gegenstands dieser Ansprüche nicht klar ist (Artikel 6 PCT).
2. Die Ansprüche 5-8, 10 und 11 wurden zwar als getrennte, unabhängige Ansprüche abgefaßt, sie scheinen sich aber tatsächlich auf ein und denselben Gegenstand zu beziehen und unterscheiden sich voneinander offensichtlich nur durch voneinander abweichende Definitionen des Gegenstandes, für den Schutz begehrt wird. Somit sind die Ansprüche nicht knapp gefaßt. Ferner mangelt es den Ansprüchen

insgesamt an Klarheit, da es aufgrund der Vielzahl unabhängiger Ansprüche schwierig, wenn nicht unmöglich ist, den Gegenstand des Schutzbegehrens zu ermitteln, und damit Dritten die Feststellung des Schutzzumfangs in unzumutbarer Weise erschwert wird (PCT Richtlinien, III, 5).

Aus diesem Grund erfüllen die Ansprüche 5-8 nicht die Erfordernisse des Artikels 6 PCT.

3. Der Ausdruck "... vorzugsweise..." (Anspruch 1) bewirkt keine Beschränkung des Schutzzumfangs des Patentansprüche (PCT Richtlinien, IV, III-4.6).



WÜ/PCTEP 99/00902

2. Februar 2000

-35-

Patentansprüche

1. Array aus Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern, aufgebaut aus einem Körper aus einem metallischen Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher, der parallele, durchgehende Kanäle in Form von Rohren aufweist, die von einem Mantel umgeben sind, durch den ein Heiz- oder Kühlmedium geführt werden kann, und in dem mindestens n Rohre n unterschiedliche Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei n den Wert 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000 hat.
2. Array nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterogenkatalysatoren anorganische Heterogenkatalysatoren sind.
3. Array nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre einen Innendurchmesser von 0,2 bis 70 mm aufweisen.
4. Array nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer Vollkontakte oder Trägerkatalysatoren und/oder deren Vorläufer sind und als Katalysatorschüttung, Rohrwandbeschichtung oder Hilfsträgerbeschichtung vorliegen.
5. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:
 - a1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

GEÄNDERTES BLATT

1764
09622173
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference NAE19970855	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/00902	International filing date (day/month/year) 11 February 1999 (11.02.99)	Priority date (day/month/year) 12 February 1998 (12.02.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 19/00, 8/06, 35/04		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>1</u> sheets.</p>		<p>TECHNOLOGY CENTER 1700</p> <p>RECEIVED</p> <p>- 7 -</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>		

Date of submission of the demand 03 September 1999 (03.09.99)	Date of completion of this report 17 May 2000 (17.05.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/00902

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1 - 34, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 5 - 20, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1 - 4, filed with the letter of 02 February 2000 (02.02.2000),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/00902

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-20	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Reference is made to the following documents:

D1: WO-A-97/32208
D2: EP-A-0 570 842.

2. D1 discloses a body (for example a monolith) with parallel continuous channels. The cross-section of the channels can be square or circular. Each channel is contacted with a catalyst precursor solution. After contact, the body is dried and calcined. The catalysts can be biological or inorganic. The test for catalyst activity is also disclosed in D1 (page 1, line 26, to page 2, line 23; page 3, lines 14-17 and 27; page 4, lines 7-8; page 7, lines 11-12; Examples 2, 16 and 17, Figure 2).

3. D1 does not disclose that the body can be composed of a bank of metallic reactor or heat exchanger tubes.

Consequently, the subject matter of Claims 1-20 is novel (PCT Article 33(2)).

4. It cannot be considered inventive to solve the

problem addressed by the present invention (the creation of heterogeneous catalyst arrays that prevent the formation of "hot spots") by using banks of metallic reactor or heat exchanger tubes, because this represents an obvious possibility to a person skilled in the art for solving the stated problem. The use of a bank of metallic reactor or heat exchanger tubes is a customary measure whenever effective heat dissipation is desired.

Consequently, the subject matter of Claims 1-8, 10-17 and 20 is not inventive (PCT Article 33(3)).

5. The subject matter of Claims 9 and 19 concerns the reinforcement of the adherence of the channels. D2 discloses a method for fixing catalysts (for example zeolite) to moulded bodies using a bonding agent, or by softening the moulded bodies (Claim 1). It was therefore obvious to a person skilled in the art to also apply these features to a method as per D1, to like effect, and thus to arrive at the method as per Claims 9 and 19. Dependent Claim 18 does not involve an inventive step either.

Consequently, the subject matter of Claims 9, 18 and 19 is not inventive either (PCT Article 33(3)).

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description did not indicate the relevant prior art disclosed in documents D1 and D2 and did not cite those documents.
2. Contrary to PCT Rule 5.1(a)(iii), the description is not in line with the claims.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The expression "...predetermined..." used in the claims (Claims 5-8) is vague and unclear and leaves the reader uncertain about the meaning of the technical features in question. As a result, the definition of the subject matter of these claims is not clear (PCT Article 6).
2. Claims 5-8, 10 and 11 were written as separate independent claims but appear to actually refer to one and the same subject matter, and clearly differ from one another only by diverging definitions of the subject matter for which protection is sought. The claims are therefore not concise. Moreover, the claims as a whole lack clarity, since the large number of independent claims makes it difficult, if not impossible, to determine the subject matter for which protection is sought, making it unacceptably difficult for third parties to determine the scope of protection (PCT Guidelines, Chapter III, 5).

For this reason, Claims 5-8 do not meet the requirements of PCT Article 6.

3. The expression "...preferably..." (Claim 1) does not restrict the scope of protection of the claims (PCT Guidelines, IV, Chapter III, 4.6).

PCTELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 19/00, 8/06, 35/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/41005 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. August 1999 (19.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00902 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Februar 1999 (11.02.99) (30) Prioritätsdaten: 198 05 719.9 12. Februar 1998 (12.02.98) DE 198 55 894.5 3. Dezember 1998 (03.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HIBST, Hartmut [DE/DE]; Branichstrasse 23, D-69198 Schriesheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstrasse 4, D-67487 Maikam- mer (DE). DEMUTH, Dirk [DE/DE]; Friedrichring 14, D-68161 Mannheim (DE). SCHUETH, Ferdi [DE/DE]; Dal- bigstrasse 24, D-61440 Oberursel (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR THE COMBINATORIAL PRODUCTION AND TESTING OF HETEROGENEOUS CATALYSTS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KOMBINATORISCHEN HERSTELLUNG UND TESTUNG VON HETERO- GENKATALYSATOREN (57) Abstract <p>The invention relates to an array of heterogeneous catalysts and/or their precursors constituted by a body presenting continuous, preferably parallel, channels, in which at least n channels contain n different heterogeneous catalysts and/or their precursors, and where n has a value of 2, preferably a value of 10, more preferably a value of 100, especially a value of 1,000 and specifically a value of 10,000.</p> (57) Zusammenfassung <p>Der Array aus Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern ist aus einem Körper aufgebaut, der bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist und in dem mindestens n Kanäle n unterschiedliche Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei n den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000, hat.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

**Verfahren zur kombinatorischen Herstellung
und Testung von Heterogenkatalysatoren**

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kombinatorischen Herstellung und Testung von Heterogenkatalysatoren und nach diesem Verfahren erhaltene Katalysatoren.

Zur Herstellung und Untersuchung von neuen chemischen Verbindungen hat sich neben der klassischen Chemie, die auf die Synthese und Untersuchung einzelner
15 Substanzen gerichtet ist, die sogenannte kombinatorische Chemie entwickelt. Hierbei wurden zunächst eine Vielzahl von Reaktanten in einer Eintopfsynthese umgesetzt und untersucht, ob das entstandene Reaktionsgemisch die gewünschten Eigenschaften, beispielsweise eine pharmakologische Wirksamkeit, zeigte. Wurde eine Wirksamkeit für ein derartiges Reaktionsgemisch gefunden, mußte in einem
20 weiteren Schritt ermittelt werden, welche spezielle Substanz im Reaktionsgemisch für die Wirksamkeit verantwortlich war. Neben dem hohen Aufwand zur Ermittlung der eigentlich aktiven Verbindung war es zudem schwierig, bei einer Vielzahl von Reaktanten unerwünschte Nebenreaktionen auszuschließen.

25 Bei einem anderen Ansatz der kombinatorischen Synthese erfolgt die Synthese einer Vielzahl von Verbindungen durch gezielte Dosierung und Umsetzung einer Reihe von Reaktanten in einer Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionsgefäßen. Bei diesem Verfahren liegt vorzugsweise in jedem Reaktionsgefäß ein Umsetzungsprodukt vor, so daß bei beispielsweise gegebener pharmakologische
30 Wirksamkeit eines Gemisches die zu seiner Herstellung eingesetzten Ausgangsstoffe sofort bekannt sind.

Neben ersten Anwendungen dieser spezifischeren kombinatorischen Synthese bei der Suche nach neuen pharmakologisch wirksamen Substanzen erfolgte in jüngster Zeit eine Ausdehnung des Syntheseverfahrens auch auf niedermolekulare organische Verbindungen sowie organische und anorganische Katalysatoren.

In F. M. Menger et al, "Phosphatase Catalysis Developed via Combinatorial Organic Chemistry", J. Org. Chem. 1995, 60, Seiten 6666 bis 6667 ist die Herstellung von organischen Katalysatoren mit kombinatorischen Verfahren beschrieben. An ein Polyallylamin wurden über Amidbindungen 8 funktionalisierte unterschiedliche Carbonsäuren gebunden. Zusätzlich wurden unterschiedliche Metallionen über eine Komplexbildung an das Polymer gebunden. Die erhaltenen Polymere wurden sodann auf ihre Phosphatase-Aktivität hin untersucht. Es ist nicht beschrieben, ob die Katalysatoren nach einem automatisierten Herstellungsverfahren erhalten wurden. Es ist lediglich die Herstellung einzelner Katalysatoren beschrieben.

In C. L. Hill, R. D. Gall, "The first combinatorially prepared and evaluated inorganic catalysts. Polyoxometallates for the aerobic oxidation of the mustard analog tetrahydrothiophene (THT)", J. Mol. Catalysis A: Chemical 114 (1996), Seiten 103 bis 111 ist die kombinatorische Herstellung und Testung von Polyoxometallaten für die aerobe Oxidation von Tetrahydrothiophen beschrieben. Die Polyoxometallate wurden durch Vermischen unterschiedlicher Anteile von Metallsalzlösungen der gewünschten Metalle hergestellt. Dazu wurden Wolframat-, Molybdat- und Vanadatlösungen sowie eine Natriumhydrogenphosphatlösung hergestellt. Nach dem Dosieren der entsprechenden Lösungen wurde der pH-Wert auf einen vorbestimmten Wert eingestellt und eine Umsetzung herbeigeführt. Die erhaltenen Katalysatoren wurden in gelöster Form für die Umsetzung eingesetzt. Es ist nicht beschrieben, ob die Katalysatorherstellung automatisiert erfolgte.

Verfahren zur gezielten Dosierung unterschiedlicher Mengen verschiedener flüssiger Reaktanten in ein Array von Reaktionsgefäßen, die beispielsweise einer Tüpfelplatte ähneln können, sind in US 5,449,754 beschrieben. Dazu wird der Druckkopf eines Tintenstrahldruckers, der mit Vorratslösungen der Reaktanten verbunden ist, mit
5 Hilfe eines XY-Positionierers über dem Array bewegt und die Abgabe der Flüssigkeiten mit einem Computer gesteuert.

In F. C. Moathes et al, "Infrared Thermographic Screening of Combinatorial Libraries of Heterogeneous Catalysts", Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 4801 bis
10 4803 ist die Untersuchung kombinatorisch hergestellter Bibliotheken von Heterogenkatalysatoren durch IR-Untersuchung beschrieben. Die Katalysatoren bestanden aus unterschiedlichen Elementmetallen, die auf Aluminiumoxid aufgebracht waren. Sie wurden in bezug auf die katalytische Aktivität der Wasserstoffoxidation untersucht. Die einzelnen Katalysatoren wurden durch Tränken
15 von Aluminiumoxid-Pellets in entsprechenden Metallsalzlösungen, Trocknen und Calcinieren hergestellt. Dabei ist nicht angegeben, ob die Herstellung automatisiert erfolgte.

Die unterschiedlichen Pellets wurden an vorbestimmten Plätzen auf einem Träger
20 abgelegt und unter Reaktionsbedingungen mit Wasserstoff kontaktiert. Bei einer katalytischen Aktivität erwärmte sich der Katalysator, und die Erwärmung wurde mit Hilfe einer Infrarot-Kamera gemessen, wodurch die aktiven Katalysatoren ermittelt werden konnten.

25 In B. E. Baker et al, "Solution-Based Assembly of Metal Surfaces by Combinatorial Methods", J. Am. Chem.-Soc. 1996, 118, Seiten 8721 bis 8722 ist die Herstellung von unterschiedlich zusammengesetzten Metalloberflächen durch kombinatorische Verfahren beschrieben. Dazu wird eine silanbeschichtete Glasplatte mit einer vorbestimmten Geschwindigkeit in eine kolloidale Goldlösung eingetaucht, so daß
30 sich ein Gradient der Goldverteilung auf dem Substrat ergibt. Nach Entnehmen und

Trocknen der Platte wird diese um 90° gedreht und in eine Silberionenlösung eingetaucht, so daß sich ein weiterer Konzentrationsgradient auf der Platte ergibt. Es ergibt sich eine kontinuierliche Veränderung der Zusammensetzung in der Oberfläche.

5

X.-D. Xiang et al., "A Combinatorial Approach for Materials Discovery", Science 268 (1995), Seiten 1738 bis 1740 beschreiben die Herstellung von BiSrCaCuO- und YBaCuO-Supraleiterfilmen auf Substraten, wobei durch physikalische Maskierungsverfahren und Dampfabscheidetechniken bei der Abscheidung der entsprechenden Metalle ein kombinatorischer Array von unterschiedlichen Metallzusammensetzungen erhalten wird. Nach dem Calcinieren liegen an unterschiedlichen Positionen des Arrays unterschiedliche Zusammensetzungen vor und können mit Mikrosonden beispielsweise auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht werden.

15

In der WO 96/11878 ist neben der Herstellung derartiger Supraleiter-Arrays auch die Herstellung von Zeolithen beschrieben, wobei aus mehreren Metallsalzlösungen mit einem Ink-Jet die jeweils benötigten Mengen ohne vorheriges Mischen auf einer Art Tüpfelplatte dosiert werden, wobei bei Zugabe der letzten Lösung eine Fällung einsetzt. Die Herstellung von BSCCO-Supraleitern kann auch durch getrennte Dosieren der einzelnen Nitratlösungen der benötigten Metalle mittels Versprühen auf eine Art Tüpfelplatte und anschließendes Aufheizen erfolgen.

Mit den bekannten Verfahren können unterschiedliche Heterogenkatalysatoren hergestellt werden. Die Testung der Katalysatoren ist jedoch aufwendig und kann oft nicht unter realistischen Bedingungen, z.B. mit den erforderlichen Verweilzeiten der Reaktanten am Katalysator, erfolgen, da die Katalysatoren beispielsweise auf einem größeren, im allgemeinen flach ausgebildeten Träger vorliegen und dieser beispielsweise mit einem umzusetzenden Gasmisch beschickt werden muß.

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Arrays aus anorganischen Heterogenkatalysatoren oder deren Vorläufern, bei dem die erhaltenen Katalysatoren mit geringerem Aufwand und unter Bedingungen getestet werden können, die einem großtechnischen Verfahren
5 ähnlich sind. Zudem sollen die Nachteile der bestehenden Systeme vermieden werden. Auch entsprechende Arrays sollen bereitgestellt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung eines Arrays aus, vorzugsweise anorganischen, Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern,
10 aufgebaut aus einem Körper, der, bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist, in dem mindestens n Kanäle n unterschiedliche, vorzugsweise anorganische, Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei n den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000
hat.

15 Dabei ist der Körper gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher, und die Kanäle sind Rohre.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der Körper ein Block aus
20 einem Massivmaterial, der die Kanäle, beispielsweise in Form von Bohrungen, aufweist.

Dabei sind die Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer vorzugsweise Vollkontakte oder Trägerkatalysatoren und/oder deren Vorläufer und liegen als
25 Katalysatorschüttung, Rohrwandbeschichtung oder Hilfsträgerbeschichtung vor.

Der Begriff "Array aus anorganischen Heterogenkatalysatoren oder deren Vorläufern" bezeichnet dabei eine Anordnung unterschiedlicher anorganischer Heterogenkatalysatoren oder deren Vorläufer auf vorbestimmten, räumlich
30 voneinander getrennten Bereichen eines Körpers, bevorzugt eines Körpers mit

parallelen durchgehenden Kanälen vorzugsweise eines Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers. Die geometrische Anordnung der einzelnen Bereiche zueinander kann dabei frei gewählt werden. Beispielsweise können die Bereiche in Art einer Reihe (quasi eindimensional) oder eines Schachbrettmusters (quasi zweidimensional) angeordnet sein. Bei einem Körper mit parallelen durchgehenden Kanälen, bevorzugt Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher mit einer Vielzahl zueinander paralleler Rohre wird die Anordnung bei der Betrachtung einer Querschnittsfläche senkrecht zur Längsachse der Rohre deutlich: es ergibt sich eine Fläche, in der die einzelnen Rohrquerschnitte die unterschiedlichen voneinander beabstandeten Bereiche wiedergeben. Die Bereiche oder Rohre können - beispielsweise für Rohre mit kreisförmigem Querschnitt - auch in einer dichten Packung vorliegen, so daß unterschiedliche Reihen von Bereichen zueinander versetzt angeordnet sind.

Der Begriff "Körper" beschreibt einen dreidimensionalen Gegenstand, der eine Vielzahl (mindestens n) durchgehender Kanäle aufweist. Die Kanäle verbinden somit zwei Oberflächenbereiche des Körpers und laufen durch den Körper hindurch. Vorzugsweise sind die Kanäle im wesentlichen, bevorzugt vollständig parallel zueinander. Der Körper kann dabei aus einem oder mehreren Materialien aufgebaut sein und massiv oder hohl sein. Er kann jede geeignete geometrische Form aufweisen. Vorzugsweise weist er zwei zueinander parallele Oberflächen auf, in denen sich jeweils eine Öffnung der Kanäle befindet. Die Kanäle verlaufen dabei vorzugsweise senkrecht zu diesen Oberflächen. Ein Beispiel eines derartigen Körpers ist ein Quader oder Zylinder, in dem die Kanäle zwischen zwei parallelen Oberflächen verlaufen. Es ist aber auch eine Vielzahl ähnlicher Geometrien denkbar.

Der Begriff "Kanal" beschreibt eine durch den Körper hindurchlaufende Verbindung zweier an der Körperoberfläche vorliegender Öffnungen, die beispielsweise den Durchtritt eines Fluids durch den Körper erlaubt. Der Kanal kann dabei eine beliebige Geometrie aufweisen. Er kann eine über die Länge des Kanals

veränderliche Querschnittsfläche oder vorzugsweise eine konstante Kanalquerschnittsfläche aufweisen. Der Kanalquerschnitt kann beispielsweise einen ovalen, runden oder polygonalen Umriß mit geraden oder gebogenen Verbindungen zwischen den Eckpunkten des Polygons aufweisen. Bevorzugt sind ein runder oder gleichseitiger polygonaler Querschnitt. Vorzugsweise weisen alle Kanäle im Körper die gleiche Geometrie (Querschnitt und Länge) auf und verlaufen parallel zueinander.

Die Begriffe "Rohrbündelreaktor" und "Wärmetauscher" beschreiben zusammengefaßte parallele Anordnungen einer Vielzahl von Kanälen in Form von Rohren, wobei die Rohre einen beliebigen Querschnitt aufweisen können. Die Rohre sind in einer festen räumlichen Beziehung zueinander angeordnet, liegen vorzugsweise voneinander räumlich beabstandet vor und sind vorzugsweise von einem Mantel umgeben, der alle Rohre umfaßt. Hierdurch kann beispielsweise ein Heiz- oder Kühlmedium durch den Mantel geführt werden, so daß alle Rohre gleichmäßig temperiert werden.

Der Begriff "Block aus einem Massivmaterial" beschreibt einen Körper aus einem Massivmaterial (das wiederum aus einem oder mehreren Ausgangsmaterialien aufgebaut sein kann), der die Kanäle, beispielsweise in Form von Bohrungen, aufweist. Die Geometrie der Kanäle (Bohrungen) kann dabei wie vorstehend für die Kanäle allgemein beschrieben frei gewählt werden. Die Kanäle (Bohrungen) müssen nicht durch Bohren angebracht werden, sondern können beispielsweise auch beim Formen des Massivkörpers/Blocks, etwa durch Extrusion einer organischen und/oder anorganischen Formmasse, ausgespart werden (beispielsweise durch eine entsprechende Düsengeometrie bei der Extrusion). Im Unterschied zu den Rohrbündelreaktoren oder Wärmetauschern ist der Raum im Körper zwischen den Kanälen beim Block immer durch das Massivmaterial ausgefüllt. Vorzugsweise ist der Block aus einem oder mehreren Metallen aufgebaut.

Der Begriff "vorbestimmt" bedeutet, daß beispielsweise eine Reihe unterschiedlicher Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer derart in einen Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher eingebracht wird, daß die Zuordnung der unterschiedlichen Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer zu den einzelnen Rohren aufgezeichnet wird und später beispielsweise bei der Bestimmung der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität der einzelnen Katalysatoren abgerufen werden kann, um eine eindeutige Zuordnung für bestimmte Meßwerte zu bestimmten Katalysatorzusammensetzungen zu ermöglichen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung und Verteilung der Katalysatoren oder deren Vorläufer auf die unterschiedlichen Rohre des Rohrbündelreaktors rechnergesteuert, wobei die jeweilige Zusammensetzung eines Katalysators und die Position des Rohrs im Rohrbündelreaktor, in das der Katalysator oder Katalysatorvorläufer eingebracht wird, im Computer gespeichert wird und später abgerufen werden kann. Der Begriff "vorbestimmt" dient damit der Unterscheidung gegenüber einer zufälligen oder statistischen Verteilung der im allgemeinen unterschiedlichen Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer auf die Rohre eines Rohrbündelreaktors.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Arrays aus, vorzugsweise anorganischen, Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern kann nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen:

Das Verfahren a umfaßt die folgenden Schritte:

- a1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- a2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen

Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

5 a3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung der Kanäle des Körpers mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung zu erhalten, und

10 a4) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

15 Das Verfahren b umfaßt die folgenden Schritte:

20 b1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

25 b2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

30 b3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung von in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung auf

den Katalysatorträgern zu erhalten, und

- 5 b4) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Das Verfahren c) umfaßt die folgenden Schritte:

10

- c1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- 15

- c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,
- 20

- c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),

- 25 c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers mit der Mischung oder mehreren Mischungen,

- c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für andere Kanäle des Körpers, bis die Kanäle mit den jeweils vorbestimmten Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,
- 30

- 5 c6) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Vorzugsweise umfaßt es die folgenden Schritte:

- 10 c1) Herstellen von Lösungen von Elementverbindungen der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente außer Sauerstoff, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien
- 15 c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen beziehungsweise Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen unter Fällung der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente,
- 20 c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene Suspension,
- 25 c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers mit der Suspension,
- 30 c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für unterschiedliche Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers bis die Rohre mit den jeweils vorbestimmten Katalysatorzusammensetzungen beschichtet sind,

- c6) Aufheizen des beschichteten Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.

5

Das Verfahren d) umfaßt die folgenden Schritte:

- d1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- d2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,
- d3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),
- d4) Beschichtung von in einem oder mehreren vorbestimmten Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit der Mischung oder einer oder mehrerer der Mischungen,
- d5) Wiederholung der Schritte d2) bis d4) für andere (das heißt in der Regel die noch nicht beschichteten) Katalysatorträger in den Kanälen des Körpers, bis die (bevorzugt alle) in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträger mit den jeweils vorbestimmten (in der Regel voneinander abweichenden) Katalysator- und/oder Katalysator-

10

15

20

25

30

vorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,

- 5 d6) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

10 Dabei kann die Haftfähigkeit der Kanäle (z.B. der Innenfläche der Rohre) des Körpers oder der Katalysatorträger vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Innenwände der Kanäle (z.B. Innenrohre) oder der Katalysatorträger oder durch Aufbringen einer Haftschrift vergrößert werden. dies trifft insbesondere auf die Verfahren a) und c) bzw. b) und d) zu.

15

Das Verfahren e umfaßt die folgenden Schritte:

- 20 e1) Herstellen von unterschiedlichen Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in Form von Vollkontakten mit vorbestimmter Zusammensetzung,
- 25 e2) Beschicken jeweils eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers, die gegen das Herausfallen der Heterogenkatalysatoren gesichert sind, mit jeweils einem oder mehreren der Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern mit vorbestimmter Zusammensetzung.
- 30 e3) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur

im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysator-vorläufer.

5 Das Verfahren f) umfaßt die folgenden Schritte:

f1) Beschichten und gegebenenfalls Aufheizen von vorbestimmten Katalysatorträgern zur Herstellung von vorbestimmten Trägerkatalysatoren in der vorstehend in Verfahren b) bzw. d) definierten Art
10 außerhalb des Körpers,

f2) Einbringen der Trägerkatalysatoren in vorbestimmte Kanäle des Körpers,

15 f3) gegebenenfalls Aufheizen des gefüllten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.

20

Vorzugsweise entspricht dabei die äußere Form der Trägerkatalysatoren der Form des Kanalinneren im Körper zumindest im wesentlichen, vorzugsweise annähernd oder vollständig.

25 Die Erfindung betrifft auch anorganische Heterogenkatalysator-Arrays, die nach einem der vorstehenden Verfahren erhältlich sind. Die Arrays können auch durch eine beliebige Kombination der vorstehenden Verfahren hergestellt werden.

Die Verfahren eignen sich zur Herstellung einer Vielzahl von Katalysatorsystemen,
30 wie sie beispielsweise in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Herausgeber,

"Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley - VCH, Weinheim, 1997 beschrieben sind.

5 Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren g) zur Bestimmung katalytischen Eigenschaften, insbesondere der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität der vorstehend und nachstehend beschriebenen Katalysatoren in einem beschriebenen Array, umfassend die folgenden Schritte:

- 10 g1) gegebenenfalls Aktivieren der Katalysatoren im Körper,
- g2) Temperieren des Körpers auf eine gewünschte Umsetzungstemperatur,
- g3) Leiten eines fluiden Reaktanten oder eines fluiden Reaktionsgemisches durch (einen, mehrere oder alle der) Kanäle des Körpers, -
- 15 g4) (vorzugsweise getrennter) Austrag der umgesetzten Fluide aus einzelnen oder mehreren zusammengefaßten Kanälen des Körpers,
- g5) (vorzugsweise getrennte) Analyse der ausgetragenen umgesetzten Fluide,
- 20 g6) gegebenenfalls vergleichende Auswertung der Analysenergebnisse mehrerer Analysen.

25

Eine bevorzugte Verfahrensvariante ist dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Temperieren des Körpers auf eine erste Umsetzungstemperatur in Schritt g2) die Schritte g3) bis g6 nacheinander für mehrere unterschiedliche fluide Reaktanten oder fluide Reaktionsgemische durchgeführt werden, wobei jeweils ein Spülschritt mit
30 einem Spülgas eingefügt werden kann, und anschließend der Körper auf eine zweite

Umsetzungstemperatur temperiert werden kann und die vorstehenden Umsetzungen bei dieser Temperatur wiederholt werden können.

5 Es kann zu Beginn der Analyse der gesammelte Gasstrom des ganzen Arrays analysiert werden, um eine Umsetzung überhaupt nachzuweisen. Danach können beim Vorliegen einer Umsetzung die Austräge der einzelnen Rohre oder mehrerer Rohre analysiert werden, um mit einer minimalen Anzahl an Analysevorgängen einen optimalen Katalysator zu ermitteln.

10 Es können einzelne Rohre oder mehrere oder alle Rohre zusammengefaßt durchströmt werden.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem fluiden Reaktanten oder fluiden Reaktionsgemisch um ein Gas oder Gasgemisch.

15

Die Erfindung erlaubt die automatisierte Herstellung und katalytische Testung zum Zwecke des Massenscreenings von Heterogen-Katalysatoren für chemische Reaktionen, insbesondere für Reaktionen in der Gasphase, ganz besonders für partielle Oxidationen von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase mit molekularem Sauerstoff (Gasphasenoxidationen).

20

Zur Untersuchung geeignete Reaktionen bzw. Umsetzungen sind in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Herausgeber, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley - VCH, Weinheim, 1997 beschrieben. Beispiele geeigneter Reaktionen sind vornehmlich in dieser Literatur in den Bänden 4 und 5 unter den Ziffern 1, 2, 3 und 4 aufgeführt.

25

Beispiele geeigneter Reaktionen sind die Zersetzung von Stickoxiden, die Ammoniaksynthese, die Ammoniak-Oxidation, Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Oxidation von Schwefeldioxid, Direktsynthese von Methyl-

30

chlorsilanen, Ölraffination, Oxidative Kopplung von Methan, Methanolsynthese, Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe, katalytische Reformierung, katalytisches Cracken und Hydrocracken, Kohlevergasung und -verflüssigung, Brennstoffzellen, heterogene
5 Photokatalyse, Synthese von MTBE und TAME, Isomerisierungen, Alkylierungen, Aromatisierungen, Dehydrierungen, Hydrierungen, Hydroformylierungen, selektive bzw. partielle Oxidationen, Aminierungen, Halogenierungen, nukleophile aromatische Substitutionen, Additions- und Eliminierungsreaktionen, Oligomerisierungen und Metathese, Polymerisationen, enantioselektive Katalyse und
10 biokatalytische Reaktionen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von bevorzugten Ausführungsformen näher erläutert.

15 **Herstellung der anorganischen Heterogenkatalysator-Arrays**

Zuerst erfolgt die Herstellung von zwei oder mehreren, bevorzugt 10 oder mehr, ganz besonders beforzugt 100 oder mehr, insbesondere von 1000 und mehr, speziell 10000 oder mehr flüssigen Ausgangsmischungen (im folgenden als Mischungen
20 bezeichnet), die ausgewählte chemische Elemente des Periodensystems enthalten, in Form von Lösungen, Emulsionen und/oder bevorzugt Suspensionen (Dispersionen), wobei sich die hergestellten Mischungen im allgemeinen in ihrer chemischen Zusammensetzung oder Konzentration unterscheiden. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit können auch mehrere Mischungen gleicher Zusammen-
25 setzung eingesetzt werden.

Die flüssigen Mischungen enthalten im allgemeinen eine flüssige chemische Komponente, die als Lösungsmittel, Emulgierhilfsmittel oder Dispergierhilfsmittel für die weiteren Komponenten der Mischung eingesetzt wird. Als Lösungsmittel oder
30 Dispergierhilfsmittel werden organische Lösungsmittel, Emulgierhilfsmittel

und/oder Wasser, bevorzugt Wasser, eingesetzt.

- Außer den chemischen Elementen des Lösungsmittels oder Dispergierhilfsmittels enthalten die flüssigen Mischungen ein oder mehrere, bevorzugt 2 oder mehrere, besonders bevorzugt 3 oder mehrere chemische Elemente, wobei i.a. aber nicht mehr als 50 verschiedene chemische Elemente mit einer Menge von jeweils mehr als 1 Gew.-% enthalten sind. Bevorzugt liegen die chemischen Elemente in den Mischungen in sehr inniger Vermischung vor, z.B. in Form eines Gemisches aus verschiedenen mischbaren Lösungen, innigen Emulsionen mit kleiner Tröpfchengröße und/oder bevorzugt als Suspension (Dispersion), die die betreffenden chemischen Elemente im allgemeinen in Form einer feinteiligen Fällung, z.B. in Form einer chemischen Mischfällung enthält. Besonders bewährt hat sich auch die Verwendung von Solen und Gelen, insbesondere von solchen, die die betreffenden chemischen Elemente in einer weitgehend homogenen Verteilung enthalten und bevorzugt von solchen, die ein für die anschließende Beschichtung günstiges Haft- und Fließverhalten zeigen. Als Ausgangsverbindungen für die ausgewählten chemischen Elemente kommen im Prinzip die Elemente selbst, vorzugsweise in fein verteilter Form, darüber hinaus alle Verbindungen in Frage, die die ausgewählten chemischen Elemente in geeigneter Weise enthalten, wie Oxide, Hydroxide, Oxidhydroxide, anorganische Salze, bevorzugt Nitrate, Carbonate, Acetate und Oxalate, metallorganische Verbindungen, Alkoxide, etc. Die jeweiligen Ausgangsverbindungen können in fester Form, in Form von Lösungen, Emulsionen und/oder in Form von Suspensionen eingesetzt werden.
- Bevorzugte Elementverbindungen, insbesondere katalytisch aktiver Metalle, sind wasserlösliche Oxide, Hydroxide oder Salze mit organischen oder anorganischen Säuren. Aktivmetalle finden sich vorzugsweise in den Nebengruppen des Periodensystems der Elemente, beispielsweise in der 5. und 6. Nebengruppe für Oxidationskatalysatoren und in der Platingruppe für Hydrierungskatalysatoren. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt auch das Screening von bislang nicht als

katalytisch aktiv erachteten (untypischen) Elementen, insbesondere Metallen oder Metalloxiden.

5 Daneben kann die flüssige Mischung weitere Verbindungen enthalten, die die Haftigenschaften und das Fließverhalten der flüssigen Mischung auf der zu beschichtenden Kanalinnenseite beziehungsweise Rohrrinnenseite oder Katalysatorträger und damit die Beschichtungseigenschaften der flüssigen Mischung, beeinflussen. Hierbei sind als organische Verbindungen z.B. Ethylenglykol oder Glycerin, wie sie in DE-A 4 442 346 beschrieben sind, oder z.B. Maleinsäure-
10 Copolymere und als anorganische Verbindungen z.B. SiO_2 , Si-organische Verbindungen oder Siloxane zu nennen.

Weiterhin können die Mischungen bekannte anorganische Trägermaterialien wie Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , TiO_2 , Aktivkohle, MgO , SiC oder Si_3N_4 enthalten, die
15 i.a. die der Katalyse zugängliche Oberfläche der in der Mischung enthaltenen katalytisch wirksamen chemischen Elemente erhöhen, die darüber hinaus die katalytischen Eigenschaften der erhaltenen Aktivmassen beeinflussen können und die ebenfalls die Haft- und Fließeigenschaften der erhaltenen Mischung beeinflussen können. In der Regel werden dabei Beschichtungen erhalten, die das bevorzugt
20 oxidische, nitridische oder carbidische Trägermaterial neben dem eigentlichen katalytischen Material enthalten. Bei der Mischung der Komponenten oder beim anschließenden Aufheizen der Beschichtung kann das genannte Trägermaterial aber auch mit den darüber eingesetzten chemischen Elementen zu einem neuen Festkörpermaterial reagieren.

25

Weiterhin können die eingesetzten Mischungen zusätzlich einen anorganischen und/oder organischen Binder oder ein Bindersystem enthalten, der die eingesetzte Mischung stabilisiert. Hierfür eignen sich z.B. Binder oder Bindersysteme, die Metallsalze, Metalloxide, Metalloxidhydroxide, Metalloxidhydroxid-Phosphate
30 und/oder bei der Einsatztemperatur des Katalysators schmelzende eutektische

Verbindungen enthalten.

Die Mischung kann ferner durch Zugabe von Säuren und/oder Basen in einem definierten pH-Bereich eingestellt werden. In vielen Fällen werden pH-neutrale
5 Suspensionen eingesetzt. Die Mischung kann dazu vorteilhafterweise auf einen pH-Wert zwischen 5 und 9, vorzugsweise zwischen 6 und 8, eingestellt werden. Besondere Ergebnisse sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erzielen, wenn die Mischung einen hohen Feststoffanteil von bis zu 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-% bei niedriger Viskosität aufweist. Bei ungenügender Fällung können
10 Fällungshilfsmittel, wie Ammoniak zugesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Mischung nach und im allgemeinen auch während der Herstellung gerührt und deren Fließfähigkeit fortlaufend, mindestens aber am Ende der Herstellung gemessen. Dies kann z.B.
15 durch Messung der Stromaufnahme des Rühraggregates erfolgen. Mit Hilfe dieser Messung kann die Viskosität der Suspension z.B. durch Zugabe von weiteren Lösungs- oder Verdickungsmitteln so eingestellt werden, daß eine optimale Haftung, Schichtdicke und Schichtdickengleichmäßigkeit auf der zu beschichtenden Rohrrinnenwand oder dem zu beschichtenden Hilfsträger (Katalysatorträger)
20 resultiert.

Grundsätzlich ist die Erfindung nicht auf bestimmte Katalysatormaterialien und Katalysatorzusammensetzungen beschränkt. Die Herstellung der Mischung kann parallel oder nacheinander erfolgen und erfolgt in der Regel in automatisierter
25 Form, z.B. mit Hilfe eines Pipettierautomaten oder Pipettierroboters oder auch eines Ink-Jet-Verfahrens, wie es beispielsweise in US 5,449,754 beschrieben ist.

Zur Beschichtung der Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers nach Verfahrensvariante a) können Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen einzelner
30 Elemente oder Elementverbindungen voneinander getrennt gleichzeitig oder aufeinander

- anderfolgend in die Rohre eingebracht werden. Das gleichzeitige Einbringen kann beispielsweise mit Hilfe eines modifizierten Ink-Jet (Tintenstrahldrucker-Druckkopfes) erfolgen, der getrennte Zuleitungen für die einzelnen Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen enthält und das gleichzeitige Versprühen erlaubt.
- 5 Gegenüber dieser Verfahrensvariante a ist die Verfahrensvariante b bevorzugt, die insbesondere wie folgt durchgeführt wird:

Zur Herstellung der Katalysatoren oder deren Vorläufern werden zunächst Lösungen, Emulsionen und/oder Suspensionen der benötigten Elemente in separaten

10 Gefäßen hergestellt. Hierbei handelt es sich oft um Metallsalzlösungen, beispielsweise Nitrate. Von den separaten Lösungen werden die für die Herstellung eines Katalysators oder Katalysatorvorläufers erforderlichen Mengen im gewünschten Mengenverhältnis in einen kleinen separaten Reaktionsbehälter überführt, in dem eine intensive Vermischung der Komponenten erfolgt. Die Dosierung kann

15 beispielsweise mit Hilfe von Pipettierautomaten oder Ink-Jet erfolgen. Beim Vermischen der Komponenten kann es zu einer Reaktion oder Fällung der Komponenten kommen. Mit Hilfe von Fällungsmitteln wie Ammoniak wird gegebenenfalls eine Fällung herbeigeführt oder vervollständigt, so daß oft eine Suspension des gemischten Katalysatorvorläufermaterial vorliegt.

20 Da die Suspension eine geeignete Viskosität aufweisen sollte, um in ein Rohr des Rohrbündelreaktors eingebracht und verteilt werden zu können, so daß sich eine möglichst gleichmäßige und weitgehend haftfeste Verteilung des Katalysators oder Katalysatorvorläufers auf der Rohrwand ergibt, kann, falls notwendig, die geeignete Viskosität der Suspension wie vorstehend beschrieben mit weiteren

25 Zusatzstoffen auf den gewünschten Wert gezielt eingestellt werden. Das Entnehmen der Suspension aus dem Reaktionsbehälter kann dabei beispielsweise mit Pipetten, die Verteilung im Rohr, wie nachstehend beschrieben, durch Verspritzen oder Versprühen erfolgen. Der Reaktionsbehälter kann dabei ganz oder teilweise geleert

30 werden. Es können mehrere Reaktionsbehälter parallel betrieben werden, oder ein

Reaktionsbehälter kann nach teilweisem Entleeren mit anderen Komponenten aufgefüllt werden, um zu einer veränderten Zusammensetzung zu gelangen.

Die Beschichtung mit den hergestellten Mischungen erfolgt, bevorzugt mittels eines Spritzverfahrens, auf verschiedene Teile eines insbesondere metallischen Rohrreaktors oder Wärmetauschers, insbesondere auf die Rohrrinnenwände von (bevorzugt metallischen) Reaktionsrohren eines Rohrbündelreaktors mit einer 10 bis 2000 μm dicken Schicht, wobei im allgemeinen jedes Rohr mit einer Mischung unterschiedlicher Zusammensetzung beschichtet wird (zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit können auch mehrere Mischungen gleicher Zusammensetzung in mehreren Rohren eingesetzt werden).

Zur Überprüfung von Schichtdickeneffekten (wie Transporteffekten) können auch die gleichen Katalysatorzusammensetzungen mit unterschiedlichen Schichtdicken in unterschiedlichen Rohren aufgebracht werden.

In einer weiteren Variante der Erfindung werden Hilfsträger (bevorzugt metallische oder keramische Rohre) verwendet, die nach oder bevorzugt vor dem Einsetzen in die Reaktionsrohre eines Rohrbündelreaktors mit der flüssigen Mischung beschichtet worden sind.

Als Hilfsträger können dabei Röhren mit beliebigem Querschnitt eingesetzt werden. Vorzugsweise sind diese kreisförmig. Das Material der Hilfsträger kann frei gewählt werden, beispielsweise kann es sich um Hilfsträger aus Glas, Metall, Keramik wie Glaskeramik, Aktivkohlen, Graphit oder Sinterquarz handeln. Das Material kann dabei dicht gesintert oder porös sein. Die Röhren können dabei auch segmentiert sein in der Weise, daß sich parallel zur Rohrlängsachse mehrere Kanäle, vorzugsweise parallel zueinander, erstrecken. Der Querschnitt derartiger Röhren kann beispielsweise Speichenrad-ähnlich sein. Es können auch eine äußere Röhre und eine innere Röhre durch eine Mehrzahl durchgängiger Speichen verbunden sein.

Die Anzahl der Speichen kann dabei frei gewählt werden.

Als poröse Materialien können die Hilfsträger auch massiv sein, sofern sie vorzugsweise eine hohe Porosität aufweisen. Sie können beispielsweise aus
5 Schäumen der vorstehend genannten Materialien aufgebaut sein. Die Massivkörper können eine beliebige geeignete Form aufweisen. Geeignete Formen sind beispielsweise Zylinder, Kegel, Scheiben, Blätter u.s.w.

Geeignete Hilfsträger werden beispielsweise von der Firma ROBU Glasfilter-Geräte
10 GmbH, D-57644 Hattert, angeboten als Sinterfilter, von der Firma PoroCer Keramikmembranen GmbH, D-07629 Hermsdorf, angeboten als Rohrmembranen zur Crossflow-Filtration, von der Firma Tami Deutschland GmbH, D-07629 Hermsdorf/Thür., angeboten als Keramische Rohrmembranen für die Crossflow-Filtration und der Firma Hi-Tech Ceramics, a Vesuvius Group Company, Alfred,
15 NY 14802, USA, angeboten als RETICEL ceramics. Natürlich können auch Produkte anderer Anbieter eingesetzt werden.

Beispiele poröser Metall-Hilfsträger sind Sintermetalle, Metallgewebe, -gestricke, -
20 filze oder -netze. Gerade Metalle bieten in reaktionstechnischer Hinsicht im Hinblick auf ihre Wärmeleitfähigkeit große Vorteile, insbesondere, wenn große Wärmemengen abgeführt werden müssen oder eine exakte Temperaturkontrolle notwendig ist.

Geeignete poröse Aktivkohle- und Graphit-Hilfsträger sind bekannt.

25

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Arrays mit Hilfe derartiger Hilfsträger erfolgt vorzugsweise nach dem Verfahren f), wie es vorstehend beschrieben ist. Dabei werden die Hilfsträger vorzugsweise außerhalb des Körpers beschichtet und gegebenenfalls aufgeheizt. Nach dem Einbringen der so hergestellten
30 Trägerkatalysatoren in vorbestimmte Kanäle des Körpers wird der gefüllte Körper

gegebenenfalls aufgeheizt, um die Katalysatoren zu trocknen und gegebenenfalls zu Sintern oder zu calcinieren. Die vorstehend beschriebenen Trägerkatalysatoren können dabei die Hilfsträger als Katalysatorträger aufweisen.

- 5 Nachstehend wird die Beschichtung der Körper beziehungsweise des bevorzugten Wärmetauschers näher erläutert.

Bei den mit der zuvor hergestellten flüssigen Mischung beschichteten Teilen des, bevorzugt metallischen, Wärmetauschers handelt es sich vorzugsweise um die
10 Rohrrinnenwände von, bevorzugt, metallischen Rohrbündelreaktoren. Die Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors können einen beliebigen Querschnitt aufweisen, weisen aber in der Regel einen runden und insbesondere kreisförmigen Querschnitt auf. Der Innendurchmesser beträgt vorzugsweise 0,2 bis 70 mm, vorzugsweise 1 bis 25 mm, besonders bevorzugt 3 bis 10 mm. Der Rohrbündelreaktor kann bis zu 30
15 000 Reaktionsrohre oder mehr, bevorzugt 10 bis 20 000, besonders bevorzugt 100 bis 10 000 Reaktionsrohre enthalten, die in der Regel jeweils mit einer anders zusammengesetzten Beschichtung versehen werden.

Die Beschichtung mit flüssigen Mischungen kann durch Schwämmeln, Schlickern,
20 Pinseln, Schleudern, Spritzen und/oder Tauchen aufgebracht werden. Weiterhin kann die Mischung in die einzelnen Rohre eingegossen und bei Drehzahlen zwischen 200 und 1000 U/min, vorzugsweise bei Drehzahlen zwischen 300 und 800 U/min, geschleudert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Beschichtungen auf die Innenseite der Reaktionsrohre durch das Aufspritzen der
25 oben genannten flüssigen Mischung hergestellt. Das aufgespritzte Mischungsmaterial preßt sich dabei in die Rauigkeiten der Untergrundoberfläche ein, wobei Luftblasen unter der Beschichtung verhindert werden. Dabei kann die eingesetzte Mischung vollständig auf der besprühten Innenseite haften. Es kann aber auch, insbesondere bei geringerer Haftung und/oder niedriger Viskosität der Mischung ein Teil der
30 Mischung durch Herabtropfen wieder ausgetragen werden. Die zu beschichtenden

Hilfsträger, z.B. in Form von Innenrohren können vollständig oder nur teilweise beschichtet werden. Dabei können insbesondere der jeweilige Reaktorrohreingang und Reaktorrohrausgang durch eine geeignete Vorrichtung von der Beschichtung ausgespart werden, um später auftretende Dichtungsprobleme mit den anzuschließenden Zuführungs- und Abführungsvorrichtungen für das Fluid zu verhindern.

5 Bewährt hat sich auch eine Beschichtung, bei der die Mischung in das vorgeheizte Rohr aufgespritzt wird oder diese Mischung durch Tauchung in das vorgeheizte Rohr eingebracht wird. Dazu wird der metallische Grundkörper vor dem Aufspritzen der Suspension auf 60 bis 500°C, bevorzugt 200 bis 400°C und besonders

10 bevorzugt 200 bis 300°C vorgeheizt und bei dieser Temperatur mit der eingangs beschriebenen Mischung beschichtet. Dabei wird ein Großteil der flüchtigen Bestandteile der Mischung verdampft und eine vorzugsweise 10 bis 2000 µm, besonders bevorzugt 20 bis 500 µm dicke Schicht der katalytisch aktiven Metalloxide auf dem bevorzugt metallischen Grundkörper gebildet. Diese Art der

15 Herstellung kann z.B. wie in DE-A-2 510 994 beschrieben erfolgen mit der Variante, daß die Mischung nicht auf einen vorerhitzten Träger, sondern auf einen vorerhitzten bevorzugt metallischen Grundkörper aufgetragen wird.

Zur Erzielung besonders dicker Schichten oder besonders homogener Beschichtungen kann die Beschichtung der Reaktionsrohre auch mehrfach hintereinander durchgeführt werden. Dabei können zwischen den einzelnen Beschichtungen eines Reaktionsrohres getrennte Trocknungs- und/oder Calcinier- und/oder Sinterschritte zwischengeschaltet werden. Die Innenwandbeschichtung wird im Falle des Spritzens vorteilhaft mit Hilfe einer oder mehrerer Sprühlanzen,

20 vorzugsweise mit einer oder mehreren beweglichen Sprühlanzen durchgeführt. Dabei wird die Sprühlanze während des Sprühvorgangs z.B. mit Hilfe einer automatischen Vorrichtung mit einer definierten konstanten oder variierenden Geschwindigkeit durch das zu beschichtende Rohr gezogen.

30 Die Dicke der aufgetragenen Schicht nach Trocknung und gegebenenfalls

Calcinierung oder Sinterung beträgt vorzugsweise 10 bis 2000 μm , besonders bevorzugt 20 bis 500 μm .

5 Zusätzlich kann vor der Beschichtung auf dem Innenrohr zuerst ein Haftvermittler und anschließend auf diesem Haftvermittler eine Katalysatormaterial enthaltende und katalytisch wirkende Deckschicht aufgetragen werden. Durch den Haftvermittler kann die Anhaftung der katalytisch wirkenden Deckschicht auf dem Innenrohr erhöht werden. Außerdem können bei Verwendung eines Haftvermittlers die Standzeiten verlängert werden. Geeignete Haftvermittler sind vorstehend
10 beschrieben.

Darüber hinaus kann die Haftung der katalytischen Schicht durch eine chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung des Innenrohres vor der Beschichtung erhöht werden. Bei einer chemischen Vorbehandlung können die
15 Innenrohre z.B. mit Laugen oder bevorzugt mit Säuren gebeizt werden. Weiterhin kann z.B. das Innenrohr durch Strahlen mit einem trockenen Strahlmedium, insbesondere Korund oder Quarzsand aufgeraut werden, um die Haftung zu unterstützen. Darüber hinaus haben sich auch Reinigungsmittel bewährt, die eine Suspension von harten Teilchen, z.B. Korund, in einer Dispersionsflüssigkeit
20 darstellen.

Darüber hinaus kann die Beschichtung auf dem vorzugsweise metallischen Innenrohr die Bestandteile Hilfsträger und eine Katalysatormaterial enthaltende und katalytisch wirkende Deckschicht umfassen, wie dies beispielsweise in der DE-A- 19 600 685
25 beschrieben ist. Dabei weist der Hilfsträger bevorzugt eine äußere Form auf, die der Geometrie der zu beschichtenden Oberfläche zumindest im wesentlichen entspricht. Als Hilfsträger kommen dabei beispielsweise metallische oder keramische Körper in Frage, z.B. Geflechte aus Draht oder Rohre aus Metall oder Keramik. Dabei ist mindestens der Hilfsträger und bevorzugt nur der Hilfsträger mit der katalytisch
30 wirkenden Deckschicht beschichtet und der beschichtete Hilfsträger im gesamten

Reaktionsinnenrohr oder bevorzugt in einem Teil des Reaktionsinnenrohres angeordnet. Bei dieser Rohr-im-Rohr-Anordnung kann das Außenrohr beispielsweise an einem Ende eine Verjüngung aufweisen, um ein Herausfallen des Innenrohres zu verhindern, am anderen Ende können die überstehenden Innenrohre beispielsweise
5 durch Federn oder ein federndes Material in das Außenrohr gedrückt werden.

Das besondere an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß jeder Hilfsträger in dem verwendeten Rohrbündelreaktor im allgemeinen eine andere Zusammensetzung oder auch eine andere Schichtdicke der katalytischen Beschichtung aufweist.
10 Darüber hinaus können die beschichteten Hilfsträger leicht gegen andere Hilfsträger mit anderen Beschichtungen ausgetauscht werden. Beispielsweise kann durch eine geeignete Reaktorkonstruktion (Vorsehen von Absperrventilen usw.) ein Wechsel einzelner Hilfsträger während des Betriebs des Reaktors möglich sein.

15 Beim Aufheizen des beschichteten Rohrbündelreaktors unter Vakuum oder unter einer definierten Gasatmosphäre auf Temperaturen von 20 bis 1500°C, bevorzugt 60 bis 1000°C, besonders bevorzugt 200 bis 600°C, ganz besonders bevorzugt 250 bis 500°C wird die zuvor aufgetragene Beschichtung durch Trocknen vom bevorzugt wäßrigen Lösungsmittel befreit. Bei erhöhter Temperatur kann darüber
20 hinaus eine Versinterung oder Calcinierung der die Beschichtung bildenden Teilchen stattfinden. Bei diesem Prozess wird in der Regel die eigentliche katalytisch wirksame Beschichtung erhalten.

Zur Temperaturregelung sind die Reaktionsrohre bevorzugt von einem
25 Wärmeträgermedium, beispielsweise von einer Salzschnmelze oder von flüssigem Metall wie Ga oder Na umgeben. Dabei wird das flüssige Wärmeträgermedium bevorzugt an einander gegenüberliegenden Stellen des Rohrbündelreaktors zu- und abgeführt, z.B. mittels einer Pumpe, um es anschließend zwecks Wärmeab- oder Wärmeaufnahme über einen (z.B. luftgekühlten) Wärmetauscher zu führen. Das
30 Wärmeträgermedium sorgt zum einen dafür, daß die Temperatur für die Trocknung,

für die sich eventuell anschließende Sinterung der Beschichtung und für die anschließende Fluidphasentestreaktion in den Reaktionsrohren eingestellt wird. Zum anderen wird durch das Wärmeträgermedium die bei der anschließenden Testreaktion anfallende Wärmemenge abgeführt und damit entlang der
5 Katalysatorbeschichtung die Bildung sogenannter heißer Flecken (Hot Spots), in denen lokal eine höhere Temperatur herrscht als in der übrigen Katalysatorbeschichtung, unterdrückt.

Diese Art der Reaktionsführung sorgt dafür, daß die bei der Reaktion auftretende
10 Wärme hervorragend abgeführt wird, so daß praktisch kein Hot-Spot mehr auftritt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der zwischen den Reaktionsrohren befindliche Raum mit einem festem Material, vorzugsweise einem Metall oder mit einer festen Metallegierung ausgefüllt. In diesem Fall geht der
15 Rohrbündelreaktor in einen wie vorstehend beschriebenen Materialblock, insbesondere Metallblock mit Kanälen bzw. Bohrungen über. Dabei entspricht der Innendurchmesser der Bohrungen dem Innendurchmesser der Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors.

Es ist auch möglich, unterschiedliche Heterogenkatalysatoren in Form von Vollkontakten oder Trägerkatalysatoren nach bekannten, beispielsweise kombinatorischen Verfahren, mit vorbestimmter Zusammensetzung herzustellen und jeweils eines oder mehrere vorbestimmte Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers oder in diese einzuführende Röhren beziehungsweise Hilfsträger
25 mit jedem dieser vorgefertigten Heterogenkatalysatoren zu beschicken. Dabei können die bekannten Arten von Formkörpern verwendet werden. Für jedes Einzelrohr ist es möglich, die Schütthöhe oder den Inertgehalt einer Schüttung zu variieren oder andere Schüttungsparameter einzustellen. Es können so mit den Trägerkatalysatoren gefüllte Röhren, die gegen das Herausfallen gesichert sind, in
30 den eigentlichen Rohrbündelreaktor eingebracht werden. Dies läßt den einfachen

Austausch einzelner Katalysatorfüllungen zu.

Die Testung der Katalysatoren erfolgt durch Umsetzung von fluiden Reaktanten oder Reaktionsgemischen, die in der Regel flüssig oder bevorzugt gasförmig vorliegen. Vorzugsweise erfolgt die Testung von Oxidationskatalysatoren durch parallele oder hintereinander erfolgende Beaufschlagung einzelner, mehrerer oder aller Rohre des beschichteten Rohrbündelreaktors mit einer Gasmischung aus einem oder mehreren gesättigten, ungesättigten oder mehrfach ungesättigten organischen Edukten (z.B. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden etc.), Sauerstoffhaltigem Gas (z.B. Luft, O₂, N₂O, NO, NO₂, O₃) und/oder z.B. H₂, und gegebenenfalls einem Inertgas, z.B. Stickstoff oder einem Edelgas, bei Temperaturen von 20 bis 1200°C, bevorzugt bei 50 bis 800°C, besonders bevorzugt bei 80 bis 600°C, wobei mittels einer geeigneten Vorrichtung die parallel oder hintereinander erfolgende getrennte Abführung der jeweiligen Gasströme der einzelnen, mehrerer oder aller Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors sichergestellt wird.

Durch die in der Regel unterschiedlich beschichteten Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors wird beispielsweise ein Gasgemisch aus z.B. einem Sauerstoff enthaltenden Gas (z.B. Luft, O₂, N₂O, NO, NO₂, O₃) und/oder H₂ und dem umzusetzenden organischen Edukt (beispielsweise Propen oder o-Xylol) geleitet. Neben den genannten gasförmigen Stoffen können auch noch weitere gasförmige Stoffe, wie Cl- oder P-haltige Stoffe zugegen sein. Dabei kann die Gasmischung nacheinander durch die einzelnen Reaktorrohre geleitet werden. In der bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Durchleitung der Gasmischung durch die Reaktionsrohre in der Weise, daß alle Rohre gleichzeitig von der Gasmischung durchströmt werden. Dabei kann während des Hochfahrens der Reaktion, d.h. während der Aktivierungszeit der katalytischen Beschichtungen die Zusammensetzung des Feeds, die Temperatur des Wärmetauschermediums beziehungsweise des Reaktionsrohres, die Verweilzeit des Feeds und/oder der Druck des Gesamtgases im Rohrbündelreaktor verändert werden. Die das jeweilige

Reaktionsrohr verlassenden Produktgase, die durch Umsetzung der eingesetzten Reaktionsgase entstehen, werden im allgemeinen separat, aber gegebenenfalls auch zusammengefaßt abgeleitet und, z.B. hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, mittels diverser Sonden beziehungsweise Analyseverfahren analysiert.

5

Die Beaufschlagung des beschichteten Rohrbündelreaktors mit der genannten Gas-
mischung kann auch direkt nach der Suspensionsbeschichtung erfolgen (unter
Auslassen des Trocknens und Sinterns oder Calcinierens), wobei in diesem Fall der
Trocknungs- und eventuell anschließende Sinterprozess unter dem genannten
10 Gasgemisch stattfindet. Dabei kann sich die Zusammensetzung der
Innenrohrbeschichtung ändern. Insbesondere können oxidische Beschichtungen unter
stark reduzierenden Bedingungen ihren Sauerstoff teilweise oder völlig abgeben oder
unter stark oxidierenden Bedingungen Sauerstoff in ihre Struktur aufnehmen.

15 Die Zuleitung einer konstanten Gas Mischung zu den einzelnen, unterschiedlich
beschichteten Reaktionsrohren des Rohrbündelreaktors kann z.B. über eine auf den
Rohrbündelreaktor im wesentlichen gasdicht aufsetzbare Gasversorgungshaube
erfolgen.

20 Die Vermischung der eingesetzten Gase kann vor der Zuleitung in die Gasver-
sorgungshaube oder erst in dieser, z.B. mit Hilfe eines statischen Mischers,
erfolgen.

Die Ableitung der einzelnen Reaktionsgase kann über eine auf den Rohrbün-
25 delreaktor im wesentlichen gasdicht aufgesetzte Vorrichtung erfolgen, wobei die
einzelnen Reaktionsgase der einzelnen mehrerer oder aller Reaktionsrohre separat
abgeleitet und über eine Ventilschaltung anschließend separat analysiert werden.

Eine andere Art, die einzelnen Abgase der jeweiligen im allgemeinen unter-
30 schiedlich beschichteten Reaktionsrohre separat abzuleiten, besteht in einer z.B.

computergesteuert mechanisch bewegten "Schnüffelvorrichtung" mit einer Schnüffelleitung für das zu entnehmende Gas, die im wesentlichen automatisch auf, in oder über dem Ausgang des jeweiligen Reaktionsrohres positioniert wird und anschließend eine Reaktionsgasprobe entnimmt. Die Positionierung und Entnahme
5 des jeweiligen Reaktionsgases wird dabei bevorzugt in der Weise durchgeführt, daß nur das eigentliche, später zu analysierende Reaktionsgas und kein zusätzliches Fremdgas von außen in die Schnüffelleitung gelangt. Falls die Positionierung der Schnüffelvorrichtung auf dem Reaktionsrohrende erfolgt, so ist eine im wesentliche gasdichte Anbringung der Schnüffelleitung auf dem Reaktionsrohrende, z.B. durch
10 Andrücken der Schnüffelvorrichtung auf die Stirnseite des Rohrreaktors, von Vorteil. Falls die Positionierung der Schnüffelvorrichtung in oder über dem Ausgang des jeweiligen Reaktionsrohres erfolgt, so ist es vorteilhaft, die Reaktionsgase über einen in der Schnüffelleitung eingestellten Unterdruck in der Weise in die Schnüffelvorrichtungen zu saugen, daß die Menge der angesaugten
15 Reaktionsgase so begrenzt ist, daß keine zusätzlichen Fremdgase in die Schnüffelleitung hineingesaugt werden. Als besonders vorteilhaft hat es sich im Fall der Positionierung der Schnüffelleitung in den Ausgang des jeweiligen Reaktionsrohres erwiesen, wenn das Ende der Schnüffelleitung in der Weise verjüngt ist, daß durch das Einstecken der Schnüffelleitung in das Ende des jeweiligen Reaktionsrohres eine
20 im wesentlichen gasdichte Abdichtung der aus dem betreffenden Reaktionsrohr austretenden Reaktionsgase gegen den Außenraum gewährleistet ist. Nach erfolgter Entnahme von Reaktionsgas aus dem betrachteten Reaktionsrohr des Rohrbündelreaktors wird die Schnüffelvorrichtung - vorzugsweise automatisch - auf, in oder über einem anderen, in der Regel dem nächstgelegenen Ausgang eines
25 weiteren Reaktionsrohres positioniert, um dort die nächste Gasentnahme zu bewerkstelligen. Auf diese Art und Weise können alle Abgase der Reaktionsrohre für eine Probenahme separat angefahren und anschließend analysiert werden. Es ist nicht nur möglich, daß die Positionierung auf, in oder über dem Reaktionsrohrausgang bewegt wird und der Rohrbündelreaktor feststeht, sondern die
30 Schnüffelleitung kann während der Positionierung feststehen und der

Rohrbündelreaktor entsprechend bewegt werden. Während der Positionierung können auch sowohl die Schnüffelvorrichtung als auch der Rohrbündelreaktor eine Bewegung erfahren. In einer bevorzugten Verfahrensvariante bleibt der Rohrbündelreaktor unverändert und nur die Schnüffelvorrichtung wird während der
5 Positionierung über oder auf die jeweiligen Reaktionsrohrenden bewegt. In einer anderen bevorzugten Verfahrensvariante erfährt der Rohrbündelreaktor während der Positionierung eine Drehbewegung um seine Achse, während die Schnüffelleitung bei einer Positionierung über den jeweiligen Reaktionsrohrenden eine lineare Bewegung in Richtung zur Drehachse des Rohrbündelreaktors durchführt, während
10 bei einer Positionierung auf den jeweiligen Reaktionsrohrenden die Schnüffelvorrichtung eine zusätzliche Bewegung parallel zur Reaktorachse durchführt. Es können auch mehrere Schnüffelvorrichtungen gleichzeitig für die Probenahme der verschiedenen Reaktionsgase eingesetzt werden. Zudem kann auch eine Probenahme mehrerer zusammengefaßter Rohre erfolgen.

15

In analoger Weise, wie die Gasabführung über sogenannte Schnüffelleitungen erfolgt, kann auch als Alternative zur Gasversorgungshaube die Gaszuleitung über ein solches Prinzip erfolgen, wobei eine sequentielle Testung der einzelnen Rohre erfolgt. Dabei muß natürlich die Abgasschnüffelleitung synchron zur
20 Frischgaszuführungsleitung positioniert werden.

Das Screening der katalytischen Performance der einzelnen katalytischen Beschichtungen der einzelnen Reaktionsrohre kann durch chemische Analyse der jeweiligen Gasströme mittels geeigneter, an sich bekannter Methoden erfolgen. Die
25 aus den einzelnen Reaktionsrohren des Rohrbündelreaktors einzeln abgeleiteten Gasströme werden dabei z.B. mittels geeigneter Vorrichtungen z.B. über Gaschromatographie mit FID und/oder WLD als Detektor, oder z.B. mittels Massenspektrometrie einzeln auf ihre Zusammensetzung analysiert. Dabei wird die erhaltene Gaszusammensetzung insbesondere hinsichtlich ihres relativen Gehaltes an
30 gewünschtem Produkt beziehungsweise an verschiedenen gewünschten Produkten

analysiert und die erhaltenen Konzentrationen in Relation zum umgesetzten Edukt gesetzt, wobei sich Werte für die jeweiligen Umsätze (Aktivität) und Produktselektivitäten ergeben. Dabei ist es in vielen Fällen nützlich, die Produktselektivitäten der einzelnen Katalysatoren über einen längeren Zeitraum von
5 im allgemeinen Stunden bis mehreren Wochen zu messen. Bei der Selektion der für die jeweilige Reaktion geeignetsten Katalysatorbeschichtung kann es, um die Zahl der Gasanalysen zu beschränken, nützlich sein, die Wiederholungsmessungen nur noch an Gaszusammensetzungen von ausgewählten Reaktorrohren zu bestimmen, die eine gewünschte Grenzkonzentration oder Grenzselektivität an bestimmten
10 Produkten überschreiten.

Nach dem katalytischen Test können die aufgebrachten katalytischen Innenbeschichtungen entfernt werden, so daß der erhaltene Rohrbündelreaktor wieder einer erneuten katalytischen Beschichtung zugänglich ist.

15 Die Katalysatorbeschichtungen können dadurch erneuert werden, daß die alte katalytisch wirkende Deckschicht der Beschichtung zumindest im wesentlichen abgetragen wird und eine neue katalytisch wirkende Beschichtung durch Schwämmeln, Pinseln, Schleudern, Spritzen und/oder Tauchen aufgebracht wird.
20 Zweckmäßigerweise wird man dasselbe Beschichtungsverfahren wählen, mit dem die zuvor entfernte katalytische Beschichtung aufgebracht worden ist. Das Abtragen der alten katalytisch wirkenden Deckschicht der Beschichtung kann insbesondere durch Strahlen mit einem Strahlmedium, z.B. Korund, Siliciumcarbid, feinem Sand oder dergleichen, auf einfache Weise geschehen. Alternativ hat sich auch eine
25 Behandlung mit Wasserdampf oder die Verwendung von chemischen Abtragemethoden bewährt.

Eine effiziente Methode zur Entfernung der Innenbeschichtungen - beispielsweise nach der Katalysatortestung - stellt der Einsatz von Bürsteneinrichtungen, z.B.
30 analog einer Flaschenbürste, in der Regel in Verbindung mit den beschriebenen

Reinigungsmitteln dar. Bevorzugt ist die Entfernung der Innenbeschichtungen auf zumindest weitgehend automatisiertem Wege.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann leicht in automatisierter Form von Robotern durchgeführt werden. Eine Beschichtung von Rohren mit dem Katalysator gewährleistet eine optimale Strömung des Fluids, verursacht nur geringen Druckverlust und verhindert Verstopfungen in den einzelnen Reaktionsrohren des Rohrbündelreaktors.
- 10 Die räumliche Trennung und eindeutige Zuordnung der getesteten Beschichtungen bietet den Vorteil, mit einem Apparat (Rohrbündel) gleichzeitig eine im allgemeinen der Anzahl an Rohren entsprechende Anzahl an Materialien parallel mit reduziertem Kosten- und Zeitaufwand testen zu können.
- 15 Weiterhin bietet der Rohrbündelreaktor im Vergleich zu anderen Systemen, z.B. Lochplatten, CVD-Arrays, usw. den Vorteil, möglichst nahe an einem technischen Prozeß (scale-up-Fähigkeit bleibt erhalten) zu testen. Es kann sehr schnell und kostengünstig eine technisch relevante Optimierung durchgeführt werden, insbesondere auch, weil eine Vielzahl von Katalysatoren parallel/gleichzeitig unter
- 20 gleichen Bedingungen getestet werden kann.

25

30

Patentansprüche

5

1. Array aus Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern, aufgebaut aus einem Körper, der, bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist und in dem mindestens n Kanäle n unterschiedliche Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei n den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000 hat.
10
2. Array nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterogenkatalysatoren anorganische Heterogenkatalysatoren sind.
15
3. Array nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper ein Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher ist und die Kanäle Rohre sind, oder der Körper ein Block aus einem Massivmaterial ist, der die Kanäle aufweist.
- 20 4. Array nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer Vollkontakte oder Trägerkatalysatoren und/oder deren Vorläufer sind und als Katalysatorschüttung, Rohrwandbeschichtung oder Hilfsträgerbeschichtung vorliegen.
- 25 5. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:
 - 30 a1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

- a2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,
- 5 a3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung der Kanäle des Körpers mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung zu erhalten, und
- 10 a4) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.
- 15
6. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:
- 20 b1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- 25 b2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,
- b3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung von in den
- 30 Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit den Lösun-

gen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung auf den Katalysatorträgern zu erhalten, und

5

- b4) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

10

7. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

15

- c1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

20

- c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,

25

- c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),

30

- c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers mit der Mischung oder mehreren Mischungen,

- c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für andere Kanäle des Körpers, bis die Kanäle mit den jeweils vorbestimmten Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,
- 5
- c6) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.
- 10
8. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:
- 15
- d1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- 20
- d2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,
- 25
- d3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),
- 30
- d4) Beschichtung von in einem oder mehreren vorbestimmten Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit der Mischung oder

einer oder mehrerer der Mischungen,

- 5 d5) Wiederholung der Schritte d2) bis d4) für andere Kanäle des Körpers, bis die in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträger mit den jeweils vorbestimmten Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,
- 10 d6) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 5 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftfähigkeit der Kanäle des Körpers vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Innenwände der Kanäle oder durch Aufbringen einer Haftschrift vergrößert wird.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:
- 25 e1) Herstellen von unterschiedlichen Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in Form von Vollkontakten mit vorbestimmter Zusammensetzung,
- 30 e2) Beschicken jeweils eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers, die gegen das Herausfallen der Heterogenkatalysatoren gesichert sind, mit jeweils einem oder mehreren der Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern mit vorbestimmter Zusammensetzung.

- 5 e3) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.
- 10 11. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:
- 15 f1) Beschichten und gegebenenfalls Aufheizen von vorbestimmten Katalysatorträgern zur Herstellung von vorbestimmten Trägerkatalysatoren in der in Anspruch 6 oder 8 definierten Art außerhalb des Körpers,
- f2) Einbringen der Trägerkatalysatoren in vorbestimmte Kanäle des Körpers,
- 20 f3) gegebenenfalls Aufheizen des gefüllten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Form der Trägerkatalysatoren der Form des Kanalinneren im Körper zumindest im wesentlichen entspricht.
- 30 13. Array, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 12.

14. Verfahren zur Bestimmung der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität der Katalysatoren in einem Array nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 13, umfassend die folgenden Schritte:

- 5 g1) gegebenenfalls Aktivieren der Katalysatoren im Körper,
- g2) Temperieren des Körpers auf eine gewünschte Umsetzungstemperatur,
- 10 g3) Leiten eines fluiden Reaktanten oder eines fluiden Reaktionsgemisches durch Kanäle des Körpers,
- g4) Austrag der umgesetzten Fluide aus einzelnen oder mehreren zusammengefaßten Kanälen des Körpers,
- 15 g5) Analyse der ausgetragenen umgesetzten Fluide,
- g6) gegebenenfalls vergleichende Auswertung der Analysenergebnisse mehrerer Analysen.

20

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Temperieren des Körpers auf eine erste Umsetzungstemperatur in Schritt g2) die Schritte g3) bis g6) nacheinander für mehrere unterschiedliche fluide Reaktanten oder fluide Reaktionsgemische durchgeführt werden, wobei jeweils
- 25 ein Spülschritt mit einem Spülgas eingefügt werden kann, und anschließend der Körper auf eine zweite Umsetzungstemperatur temperiert werden kann und die vorstehenden Umsetzungen bei dieser Temperatur wiederholt werden können.

30

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem fluiden Reaktanten oder fluiden Reaktionsgemisch um ein Gas oder

Gasgemisch handelt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Umsetzung um eine Gasphasenoxidation handelt.

5

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Reaktionsgemisch eingesetzt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftfähigkeit der Katalysatorträger im Körper vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Katalysatorträger oder durch Aufbringen einer Haftschicht vergrößert wird.

10

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12 und 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren automatisiert erfolgt.

15

20

25

30

Feld III

WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

Der Array aus Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern ist aus einem Körper aufgebaut der, bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist und in dem mindestens n Kanäle n unterschiedliche Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei n den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000 hat.



**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19970855	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 00902	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/02/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 12/02/1998
Anmelder BASF AKTIENGESellschaft et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☒ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr.

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 B01J19/00 B01J8/06 B01J35/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 32208 A (TECHNOLOGY LICENSING CO L L C ;WILLSON RICHARD COALE III (US)) 4. September 1997 siehe Abbildung 2; Beispiele 2,16,17	1-8, 10-17,20
Y	---	9,19
Y	EP 0 570 842 A (BASF AG) 24. November 1993 siehe Anspruch 1	9,19
A	---	
A	EP 0 704 241 A (CORNING INC) 3. April 1996	
A	---	
A	EP 0 682 982 A (PFEFFERLE WILLIAM C) 22. November 1995	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Juni 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J19/00 B01J8/06 B01J35/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 32208 A (TECHNOLOGY LICENSING CO L L C ;WILLSON RICHARD COALE III (US)) 4 September 1997 see figure 2; examples 2,16,17	1-8, 10-17,20
Y	----	9,19
Y	EP 0 570 842 A (BASF AG) 24 November 1993 see claim 1	9,19
A	----	
A	EP 0 704 241 A (CORNING INC) 3 April 1996	

A	EP 0 682 982 A (PFEFFERLE WILLIAM C) 22 November 1995	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 June 1999

Date of mailing of the international search report

11/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00902

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9732208	A	04-09-1997	AU 1967997 A	16-09-1997
			CA 2247259 A	04-09-1997
			EP 0883806 A	16-12-1998
EP 0570842	A	24-11-1993	DE 4216846 A	25-11-1993
			DE 59303406 D	19-09-1996
			US 5413975 A	09-05-1995
EP 0704241	A	03-04-1996	JP 8243354 A	24-09-1996
EP 0682982	A	22-11-1995	CA 2151656 A	14-12-1996
			US 5466651 A	14-11-1995
			CA 2077190 A	20-03-1993
			CA 2149471 A	19-11-1995
			EP 0558501 A	08-09-1993
			EP 0701093 A	13-03-1996
			JP 8052356 A	27-02-1996
			JP 8082420 A	26-03-1996
			JP 6501877 T	03-03-1994
			WO 9306347 A	01-04-1995
			US 5051241 A	24-09-1991
			US 5440872 A	15-08-1995
			US 5342591 A	30-08-1994
			US 5376345 A	27-12-1994

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 99/00902

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9732208	A	04-09-1997	AU 1967997 A CA 2247259 A EP 0883806 A	16-09-1997 04-09-1997 16-12-1998
EP 0570842	A	24-11-1993	DE 4216846 A DE 59303406 D US 5413975 A	25-11-1993 19-09-1996 09-05-1995
EP 0704241	A	03-04-1996	JP 8243354 A	24-09-1996
EP 0682982	A	22-11-1995	CA 2151656 A US 5466651 A CA 2077190 A CA 2149471 A EP 0558501 A EP 0701093 A JP 8052356 A JP 8082420 A JP 6501877 T WO 9306347 A US 5051241 A US 5440872 A US 5342591 A US 5376345 A	14-12-1996 14-11-1995 20-03-1993 19-11-1995 08-09-1993 13-03-1996 27-02-1996 26-03-1996 03-03-1994 01-04-1995 24-09-1991 15-08-1995 30-08-1994 27-12-1994

